

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 c, 147/12  
C 07 c, 147/08  
C 09 b, 39/00

52

Deutsche Kl.:

12 q, 32/10  
12 q, 6/03  
12 o, 19/03  
22 a, 39/00

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2154943

Aktenzeichen: P 21 54 943.9

Anmeldetag: 5. November 1971

Offenlegungstag: 10. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität:

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung des Schwefelsäureesters der  
1-Aminobenzol-4-( $\beta$ -hydroxyäthylsulfon)-2-sulfonsäure und deren  
4-Vinylsulfon-Verbindung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning,  
6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Fuchs, Hermann, Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim;  
Meininger, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 6230 Frankfurt-Höchst

BEST AVAILABLE COPY

DT 2154943

2154943

FARBWERKE HOECHST AG vormals Meister Lucius & Brüning

Aktenzeichen:

HOE 71/F 289

Datum: 4. November 1971

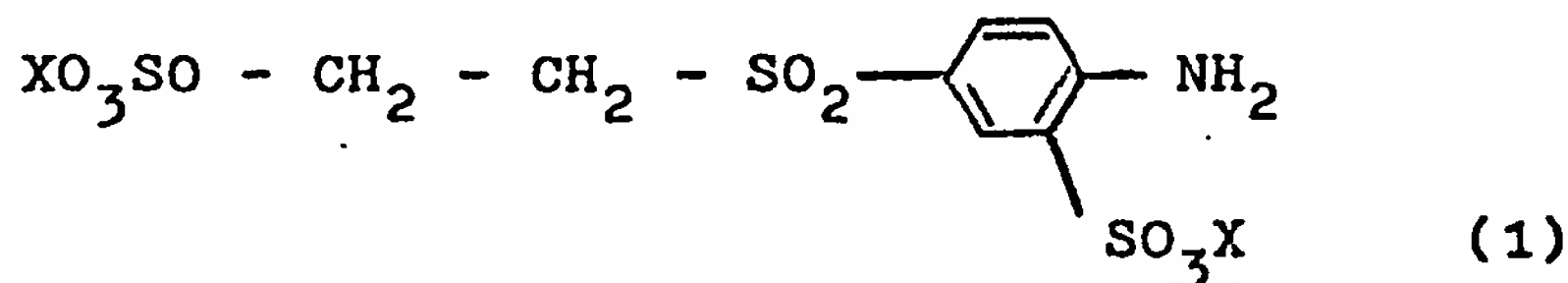
Dr. St/stl/cv

Verfahren zur Herstellung des Schwefelsäureesters der  
1-Aminobenzol-4-( $\beta$ -hydroxyäthylsulfon)-2-sulfonsäure und  
deren 4-Vinylsulfon-Verbindung

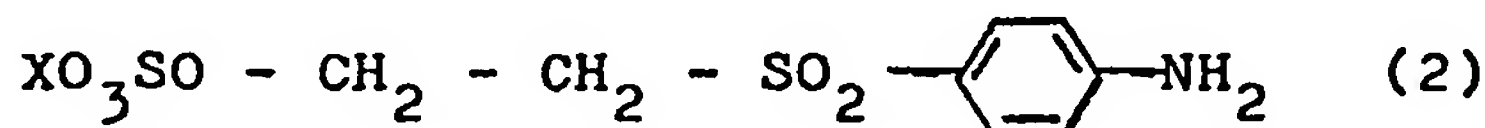
---

Die Sulfonierung von 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -oxyäthylsulfon oder 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon mit Schwefelsäure/Schwefeltrioxid-Gemischen ergibt bei Temperaturen oberhalb 150°C Mischungen verschiedene Sulfonierungsprodukte, die in ihrer Struktur unaufgeklärt sind. 1-Aminobenzol-4-( $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon)-2-sulfonsäure tritt dabei nur in untergeordneten Mengen oder spurenweise auf.

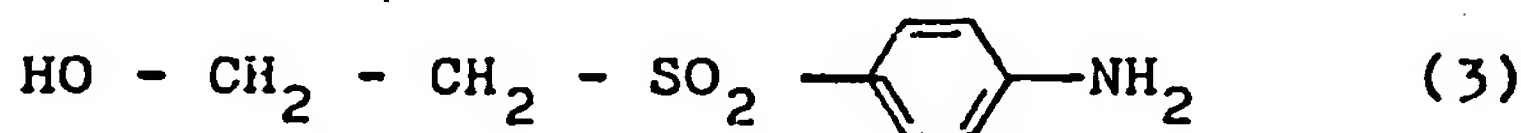
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der 1-Aminobenzol-4-( $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon)-2-sulfonsäure und deren Alkalisalze der Formel



worin X Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet, in guten Ausbeuten, welches darin besteht, daß man 1-Aminobenzol-4-( $\beta$ -sulfatoxyäthyl)-sulfon der Formel



worin X die genannte Bedeutung hat, oder 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -hydroxyäthylsulfon der Formel



309819/1145

in wasserfreier Schwefelsäure (Monohydrat) bei Temperaturen von  $-15^{\circ}$  bis  $+10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei  $-5^{\circ}$  bis  $+5^{\circ}\text{C}$  löst oder suspendiert und anschließend ein Schwefelsäure/Schwefeltrioxid-Gemisch, dessen Mischungsverhältnis im Bereich von 30:70 bis 90:10 Gewichtsprozenten liegen kann, im gleichen Temperaturbereich zugibt, diese Lösung oder Suspension innerhalb von 15 bis 40 Minuten, auf eine Temperatur von etwa  $125^{\circ}\text{C}$  erhitzt und bei einer Temperatur von  $110^{\circ}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $125^{\circ}$  bis  $135^{\circ}\text{C}$  während 60 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise während 2 bis 4 Stunden beläßt.

Die Ausgangsprodukte können im angegebenen tiefen Temperaturbereich auch direkt in Schwefelsäure/ $\text{SO}_3$ -Gemischen mit einem Gehalt bis zu 30 Gewichtsprozenten  $\text{SO}_3$  eingetragen und danach darin, wie oben angegeben, auf  $110$  bis  $150^{\circ}\text{C}$  erhitzt und belassen werden.

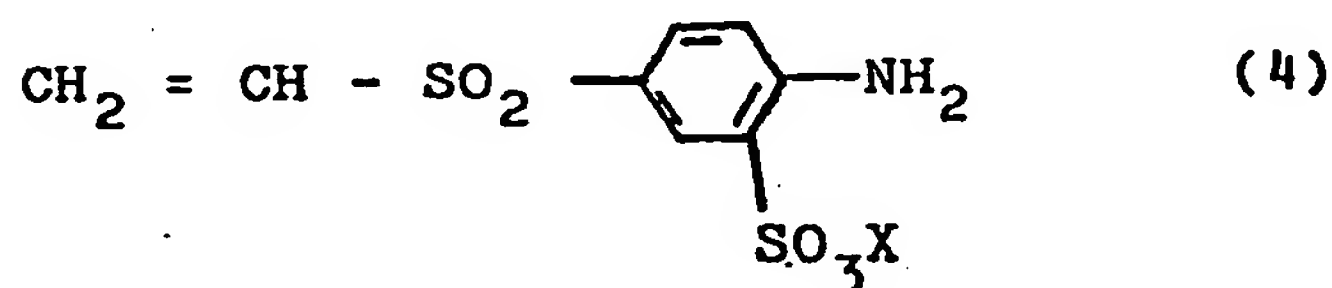
Das Lösen oder Suspendieren im angegebenen tiefen Temperaturbereich ist als Verfahrensschritt zur Erzielung der guten Ausbeuten unbedingt erforderlich. Löst oder suspendiert man bei Raumtemperatur oder gar ohne Kühlung, so fällt die Ausbeute an 1-Aminobenzol-4-( $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon)-2-sulfonsäure stark ab; das gewünschte Reaktionsprodukt tritt dann bei manchen Ansätzen nur noch spurenweise auf.

Zur Aufarbeitung wird das Sulfonierungsgemisch mit Eis verdünnt, die überschüssige Säure mit einem Alkalihydroxyd, Alkalicarbonat und/oder Calciumcarbonat neutralisiert. Nach Abfiltrieren der Ausfällungen von Alkalisulfat und Calciumsulfat wird das Alkalisalz der 1-Aminobenzol-4-( $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon)-2-sulfonsäure durch Zufügen von Kochsalz abgeschieden.

Das Alkalisalz kann auch durch Sprühtrocknung isoliert werden.

Die Ausbeute beträgt, umgerechnet auf die freie Säure, je nach Ansatz 70 bis 80 % d. Th..

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von 1-Aminobenzol-4-β-vinylsulfon-2-sulfonsäure und deren Alkalisalze der Formel



worin X Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet, indem man die Sulfatoverbindung der Formel (1) in wässriger Lösung mit stark alkalischen Mitteln behandelt und durch Zugabe von Mineralsäure die Säure als inneres Salz abscheidet. Bei der Herstellung des Alkalisalzes der Vinylverbindung der Formel (4) löst man das Alkalisalz des Schwefelsäureesters der Formel (1) in Wasser und stellt mit einer starken anorganischen Base, vorzugsweise Natronlauge, auf einen pH-Wert von 8 bis 14, vorzugsweise 11 bis 13 ein und erwärmt die Lösung während 2 bis 10 Minuten auf 30 bis 50°C, bis der pH-Wert nicht mehr abfällt. Das Natriumsalz kann durch Neutralisieren der Lösung mit Salzsäure und Aussalzen mit Natrium- oder Kaliumchlorid oder durch Sprühtrocknen der neutralisierten Lösung erhalten werden.

1-Aminobenzol-4-(β-sulfatoxyäthylsulfon)-2-sulfonsäure und 1-Aminobenzol-4-vinylsulfon-2-sulfonsäure und deren Alkalisalze sind neue Aminobenzolverbindungen, die als wertvolle Diazokomponenten für die Farbstoffsynthese eingesetzt werden können. So ergeben sich mit 2-Aminonaphthalinderivaten, Aminopyrazolen oder tertiären Aminen der Benzolreihe als Azokomponenten farbstarke, gut wasserlösliche und lichtechte rote, orange, braunorange und gelbe Farbstoffe, die Baumwolle und vorzugsweise Wolle und Polyamidfasern naßecht anfärben.

Die folgenden Beispiele beschreiben das Verfahren.

Beispiel 1

68,0 Gew.-Teile 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon werden unter Kühlung und Rühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 138 Gew.-Teile Schwefelsäure 100 %ig (Monohydrat) in Portionen so eingetragen, daß die Temperatur + 5°C nicht überschreitet. Nach 30 Minuten Rührzeit werden 35 Gew.-Teile Oleum mit einem SO<sub>3</sub>-Gehalt von 65-Gew.% langsam zugetropft, wobei die Temperatur ebenfalls durch Außenkühlung auf höchstens + 5°C gehalten wird. Anschließend erhitzt man innerhalb von 25 - 30 Minuten auf 130°C und rührt 3 1/2 Stunden bei dieser Temperatur. Das Reaktionsgemisch wird danach in 400 Gew.-Teile Eis eingerührt und die wässrige Lösung mit 145 Gew.-Teilen trockenem Calciumcarbonat bei 20°C abgestumpft, anschließend mit 40 Gew.-Teilen calcinierter Soda bis zu einem pH-Bereich von 6,0 bis 6,5 neutralisiert. Vom ausgefallenen Calciumsulfat-Niederschlag wird abfiltriert und der Nutschkuchen dreimal mit je 75 Vol.-Teilen Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat wird durch Sättigen mit Natriumchlorid die 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -sulfatoxy-äthylsulfon-2-sulfonsäure als Dinatriumsalz in einer Ausbeute von 75 % d.Th., bezogen auf eingesetztes 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon, abgeschieden.

Beispiel 2

68,0 Gew.-Teile 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon werden unter Kühlung und Rühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 101 Gew.-Teile Oleum mit einem SO<sub>3</sub>-Gehalt von 20 Gew.% in Portionen so eingetragen, daß die Temperatur + 5°C nicht überschreitet. Nach 30 Minuten Rührzeit erhitzt man innerhalb von 20 - 30 Minuten auf 130°C und rührt 3 1/2 Stunden bei dieser Temperatur. Das Reaktionsgemisch wird in 400 Gew.-Teilen Eis eingerührt und die wässrige Lösung mit 80 Gew.-Teilen trockenem Calciumcarbonat abgestumpft. Nach Neutralisation bei 20°C durch Zugabe von 30 Gew.-Teilen calcinierter Soda auf einen pH von 6,5 wird filtriert und das Filtrat mit Kochsalz gesättigt. Man erhält die 1-Aminobenzol-4-( $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon)-2-sulfonsäure als Dinatriumsalz in einer Ausbeute von 70 % d. Th.

0,1 Mol dieses Sulfierungsproduktes werden in 150 Vol.-Teilen Wasser gelöst und bei 30°C solange mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bis ein pH-Wert von 12,0 mindestens drei Minuten bestehen bleibt. Anschließend versetzt man mit konzentrierter Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 1,0, wobei die 1-Aminobenzol-4-vinylsulfon-2-sulfonsäure als inneres Salz ausgefällt wird. Man wäscht mit 2 n-Salzsäure salzfrei und trocknet.

Ausbeute: 24,2 g = 92 % d. Th.

Berechnet:	C	36,5 %	H	3,4 %	N	5,3 %	S	24,3 %
Gefunden:	C	36,5 %	H	3,5 %	N	5,4 %	S	23,8 %
	C	36,8 %	H	3,7 %	N	5,3 %	S	23,9 %

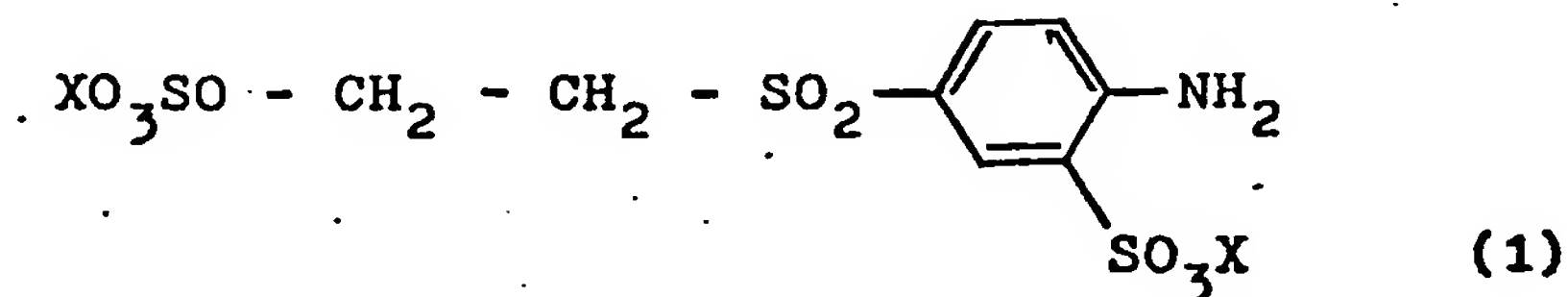
### Beispiel 3

50.0 Gew.-Teile 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -oxyäthylsulfon werden unter Rühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 103 Gew.-Teile Schwefelsäure 100 %ig (Monohydrat) in Portionen so eingetragen, daß die Temperatur + 5°C nicht überschreitet. Nach 30 Minuten Rührzeit werden 66 Gew.-Teile Oleum mit einem SO<sub>3</sub>-Gehalt von 65 Gew.% langsam zugetropft, wobei die Temperatur ebenfalls bis höchstens + 5°C ansteigen darf. Anschließend erhitzt man innerhalb von 30 Minuten auf 130°C und rührt 3 1/2 Stunden bei dieser Temperatur. Das Reaktionsgemisch wird in 400 Gew.-Teile Eis eingerührt und die wässrige Lösung wie in Beispiel 1 beschrieben aufgearbeitet. Man erhält die 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon-2-sulfonsäure als Dinatriumsalz in einer Ausbeute von 75 % d.Th., bezogen auf eingesetztes 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -oxyäthylsulfon.

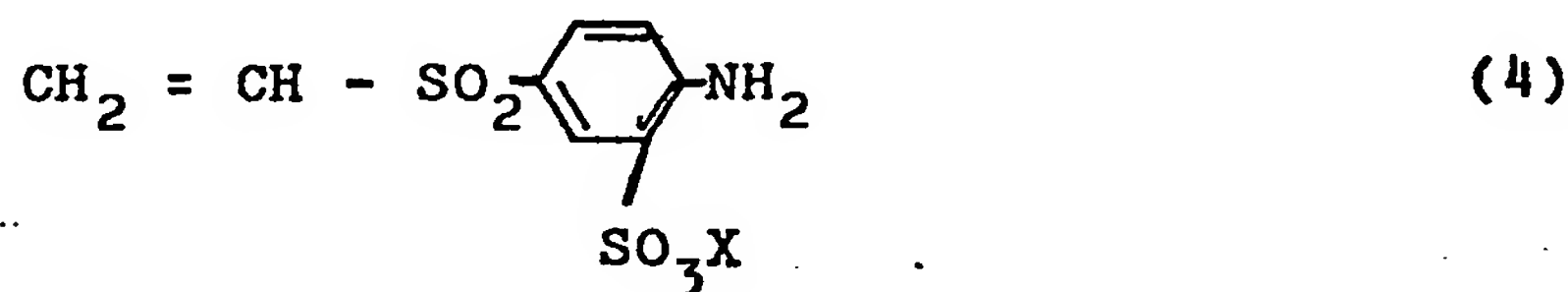


Patentansprüche

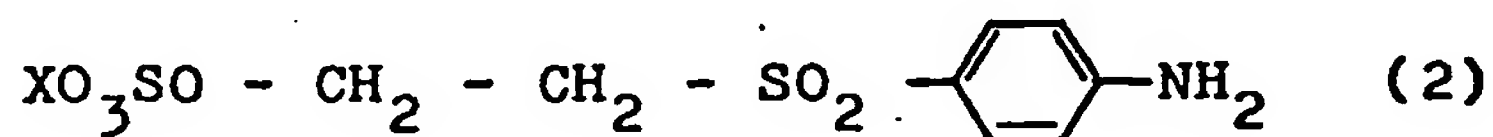
1. Verfahren zur Herstellung von 1-Aminobenzol-4-(β-sulfatoxy-äthylsulfon)-2-sulfonsäure und deren Alkalisalze der Formel



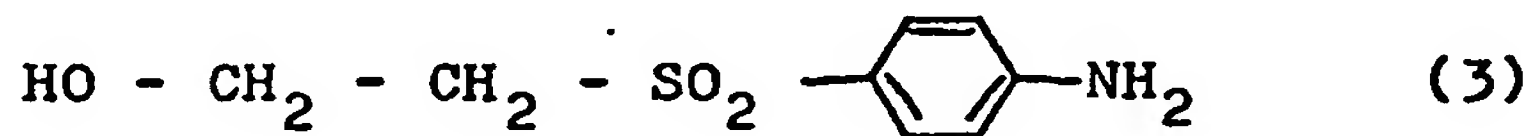
worin X Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet, und von 1-Aminobenzol-4-β-vinylsulfon-2-sulfonsäure und deren Alkalisalze der Formel



worin X Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Aminobenzol-4-(β-sulfatoxy-äthyl)-sulfon der Formel

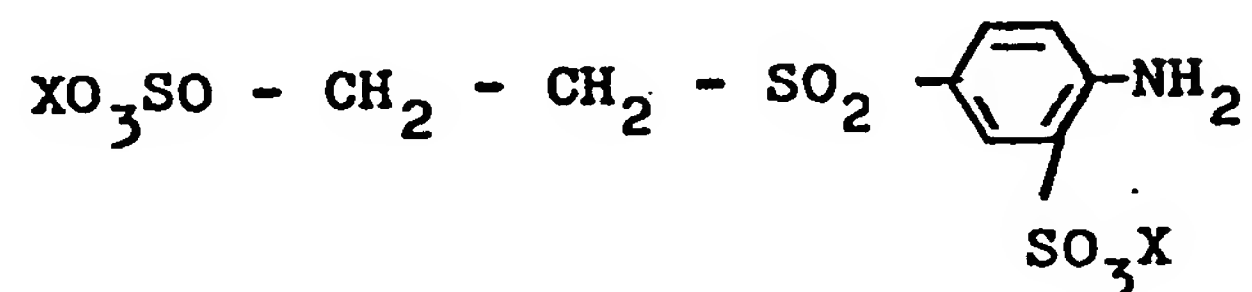


worin X die genannte Bedeutung hat, oder 1-Aminobenzol-4-β-hydroxyäthylsulfon der Formel



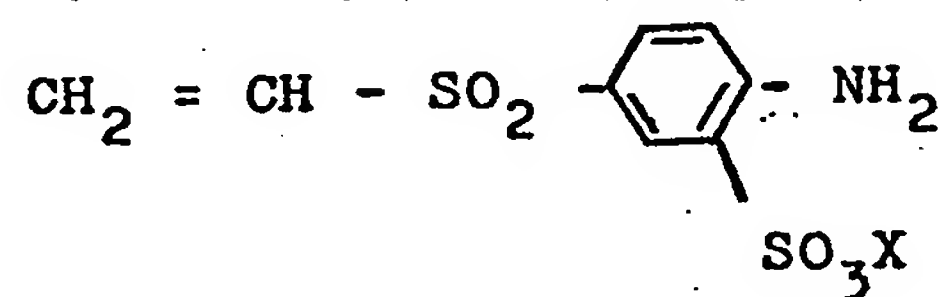
in Schwefelsäure/Schwefeltrioxid-Gemischen bei Temperaturen von  $-15^\circ$  bis  $+10^\circ\text{C}$  löst oder suspendiert und anschließend die Reaktion bei Temperaturen von  $115^\circ$  -  $150^\circ\text{C}$  weiterführt, wobei man gegebenenfalls nach Isolierung der Verbindung der Formel (1) den Schwefelsäureester mit alkalischen Mitteln behandelt und die so erhaltene Verbindung der Formel (4) als Alkalisalz oder Säure isoliert.

2. 1-Aminobenzol-4-( $\beta$ -sulfatoxyäthylsulfon)-2-sulfonsäure  
und deren Alkalisalze der Formel



worin X Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet.

3. 1-Aminobenzol-4- $\beta$ -vinylsulfon-2-sulfonsäure und deren  
Alkalisalze der Formel



worin X Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**